@Derwent Information

Fractional crystallisation of primary unsaturated fatty alcohol mixture - useful as intermediate e.g. for surfactant and cosmetics

Patent Number: DE19712506

International patents classification: C07C-029/78 C07C-033/02 C07C-027/02 C07C-029/149 C07C-067/02 C07C-067/03 C07C-069/52

· Abstract:

DE19712506 A Preparation of unsaturated fatty alcohols with improved cold properties comprises subjecting primary alcohols of formula R1OH (I) to fractional crystallisation; in which R1 = (mainly) unsaturated 6-22C hydrocarbyl.

USE - These alcohols are useful intermediates, e.g. for surfactants and cosmetics.

ADVANTAGE - (I) are usually obtained from more or less unsaturated natural raw materials (fats and oils) by 1 of 3 methods. The first gives waxy products with an iodine number (IN) < 80; the second products with IN = 80-85 (90-100 after fractional distillation) but unacceptable colour and odour and too high a melting or cloud point (CP) for many applications; and the third a product with IN > 100, which contains significant amounts of polyunsaturated homologues and is susceptible to autoxidation. Fractional crystallisation increases the IN to > 40, preferably 80-100, reduces CP to at most -1 deg. C, especially at most -2 deg. C and gives products that are stable towards autoxidation. (Dwg.0/0)

• <u>Publication data</u>:

<u>Patent Family</u>: DE19712506 A1 19981001 DW1998-45 C07C-033/02 5p * AP: 1997DE-1012506 19970325

WO9842646 A1 19981001 DW1998-45 C07C-029/78 Ger AP: 1998WO-EP01512 19980316 DSNW: CN JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE A1 20001011 DW2000-52 C07C-029/78 Ger FD: Based on WO9842646 AP: 1998EP-0912480 19980316; 1998WO-EP01512 19980316 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

Priority nº: 1997DE-1012506 19970325

Covered countries: 20 Publications count: 3

Accession codes :

Accession Nº: 1998-522033 [45] Sec. Acc. nº CPI : C1998-156855

• Derwent codes : <u>Manual code</u>: CPI: D10-A02 D10-A05C E10-E04B E10-E04E E10-E04F

Derwent Classes: D21 D23 E17 Compound Numbers: 9845-CGX01-K

9845-CGX01-P

Patentee & Inventor(s):

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA (COGN-) COGNIS DEUT GMBH Inventor(s): BRENDLER L; HECK S; JOHANNISBAUER W; KLEIN N; LINDEMANN M; NITSCHE M

• Update codes :

Basic update code:1998-45 Equiv. update code:1998-45; 2000-52 VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/42646

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C07C 29/78, 27/02, 67/03, 67/02, 69/52, A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

1. Oktober 1998 (01.10.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/01512

DE

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. März 1998 (16.03.98)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 12 506.9

25. März 1997 (25.03.97)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITSCHE, Michael [DE/DE]; Ulrichstrasse 8, D-42655 Solingen (DE). HECK, Stephan [DE/DE]; Aggerstrasse 9, D-50259 Pulheim (DE), LINDEMANN, Manfred [DE/DE]; Eipassstrasse 83, D-42719 Solingen (DE). JOHANNISBAUER, Wilhelm [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 26, D-40699 Erkrath (DE). BRENDLER, Lutz [DE/DE]; W.-Liebknecht-Strasse 27, D-06217 Merseburg (DE). KLEIN, Norbert [DE/DE]; Romerstrasse 1 H, D-40822 Mettmann (DE).

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF NON-SATURATED FATTY ALCOHOLS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE BEHAVIOUR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNGESÄTTIGTEN FEITALKOHOLEN MIT VERBESSERTEM KÄLTEVERHALTEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the production of non-saturated fatty alcohols with improved low-temperature behaviour. In accordance with the invention, primary alcohols of formula (I): R¹OH, in which R¹ stands for a non-saturated or predominantly non-saturated hydrocarbon radical with 6-22 carbon atoms, are subjected to fractional crystallization. This method makes it possible to obtain products having higher iodine value and lower turbidity point, and is not technically complex.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Pettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, bei dem man primäre Alkohole der Formel (I): R¹OH, in der R¹ für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft. Es werden mit geringem technischen Aufwand Produkte mit erhöhter Lodzahl und vermindertem Trübungspunkt erhalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ CCF CCG CCH CCI CM CCU CZ DE DK EE	Albanien Armenien Osterreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Paso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tuchechische Republik Deutschland Danemark Estland	ES PI FR GA GB GE GH GN IE IL IS IT JP KE KG KP KZ LC LL LK LR	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechteenstein Sri Lanka Liberia	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MN NE NL NO NZ PL PT RO SE SG	Lesotho Litauen Lutemburg Lettland Monaco Republik Moldan Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neusceland Polen Portugal Runsische Pöderstion Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA US US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tuchad Togo Tadschikistan Turkmenistan Türkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
---	---	--	--	--	--	--	--

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit erhöhter lodzahl und vermindertem Trübungspunkt durch fraktionierte Kristallisation.

Stand der Technik

Fettstoffe, insbesondere ungesättigte Fettalkohole, stellen wichtige Zwischenprodukte beispielsweise für die Herstellung von Tensiden und kosmetischen Produkten dar. Eine Übersicht von U.Ploog zu diesem Thema findet sich in **Seifen-Fette-Öle-Wachse** 109, 225 (1983).

Die Herstellung der ungesättigten Fettalkohole gelingt nicht auf Basis petrochemischer Rohstoffe und Verfahren, man hat vielmehr von mehr oder minder ungesättigten natürlichen Rohstoffen, vorzugsweise Fetten und Ölen sowie den daraus erhältlichen Fettsäuren bzw. Methylestern auszugehen, welche dann in Gegenwart von chrom- und/oder zinkhaltingen Mischoxidkatalysatoren unter Erhalt der Doppelbindung hydriert werden [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4.Aufl., Bd.11, S.436f]. Die Herstellung ungesättigter Fettalkohole kann grundsätzlich auf drei Wegen erfolgen:

- 1. Fette und Öle werden einer Druckspaltung mit Wasser unterworfen. Nach Abtrennung des wäßrigen Glycerins werden Spaltfettsäuren erhalten, die Gemische gesättigter und ungesättigter Fettsäuren darstellen. Da eine gemeinsame Hydrierung dieser Säuren das Verhältnis gesättigter und ungesättigter Anteile nicht verschieben kann, werden auf diesem Wege nur Fettalkohole einer niedrigen lodzahl im Bereich von kleiner 80, vorzugsweise 50 bis 55 erhalten.
- Eine destillative Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen ist nur mit einem unverhältnismäßig hohen technischen Aufwand möglich. Abweichend von Verfahren 1 können die aus den Triglyceriden gewonnenen Spaltfettsäuren jedoch über

den Weg der Umnetztrennung in einen überwiegend gesättigten und einen überwiegend ungesättigten Fettsäureschnitt überführt werden. Die Hydrierung des ungesättigten Fettsäureanteils - gegebenenfalls nach Veresterung mit Methanol - liefert technische Oleylalkohole eines lodzahlbereiches von etwa 80 bis 85, die in der Technik durch fraktionierte Destillation zu Produkten mit einer lodzahl von 90 bis 100 weiterverarbeitet werden.

3. Weiterhin ist es möglich, hochungesättigte Pflanzenöle einer Umesterung zu unterwerfen, bei der Methylester mit einem vergleichsweise geringen Anteil an gesättigten Homologen anfallen. Eine Umnetztrennung ist in diesem Fall weder möglich, noch erforderlich, da die Hydrierung unmittelbar hochungesättigte Fettalkohole mit einer lodzahl oberhalb von 100 liefert.

Die drei genannten Verfahren werden seit langem kommerziell zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen genutzt, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden: Die nach Verfahren 1 erhältlichen Produkte besitzen eine lodzahl unterhalb von 80 und sind wachsartig. Neben des unvorteilhaften Erstarrungspunktes weisen sie die Vorteile, die mit einer ungesättigten Struktur verbunden sind, naturgemäß nur anteilig auf. Üblicherweise kommen als Rohstoffe für das Verfahren 2 nur Fette und Öle mit einer lodzahl im Bereich von 40 bis 70 (z.B. Rindertalg, Schweineschmalz, Palmöi oder Palmstearin) in Frage. Die resultierenden Fettalkohole weisen eine lodzahl im Bereich von 90 bis 100 auf und kommen aufgrund ihres Eigenschaftsprofils am ehesten für eine technische Verwendung in Frage. Sie sind jedoch häufig weder hinsichtlich ihrer Farb- noch Geruchsqualität zufriedenstellend und weisen für viele Anwendungen einen ebenfalls unvorteilhaft hohen Erstarrungs- bzw. Trübungspunkt auf. Letzteres trifft im übrigen auch für ungesättigte Fettalkohole des gleichen lodzahlbereiches auf Basis beispielsweise neuen Sonnenblumenöls zu, welches aufgrund seines hohen Anteils an Ölsäure bei niedrigem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren als Einsatzstoff ebenfalls in Betracht kommen könnte. Für die Herstellung von hochungesättigten Fettalkoholen nach Verfahren 3 kommen schließlich Rapsöl, Olivenöl, Leinöl oder Erdnußöl in Frage. Fettalkohole auf dieser Basis enthalten jedoch einen signifikanten Anteil an mehrfach ungesättigten Homologen und sind daher anfällig gegenüber Autoxidationsprozessen.

Aus der deutschen Patentschrift **DE-C1 4422858** (Henkel) ist ferner ein Verfahren bekannt, bei dem man Fettalkohole mit einem Trübungspunkt oberhalb 1°C durch Umesterung von Sonnenblumenöl bzw. LS ("low stearic") Sonnenblumenöl mit Methanol und anschließender Hydrierung der resultierenden Methylester herstellen kann. Aus anwendungstechnischen Gründen ist es jedoch häufig erforderlich, ungesättigte Fettalkohole einzusetzen, die einen noch niedrigeren Trübungspunkt aufweisen.

Demzufolge hat die Aufgabe der Erfindung darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von autoxidationsstabilen, vorzugsweise pflanzlichen ungesättigten Fettalkoholen zur Verfügung zu stellen,

die sich einerseits durch eine lodzahl oberhalb von 40, vorzugsweise von 80 bis 100 auszeichnen und gleichzeitig einen Trübungspunkt von maximal 0°C, vorzugsweise maximal -1°C und insbesondere maximal -2°C besitzen.

Beschreibung der Erfindung

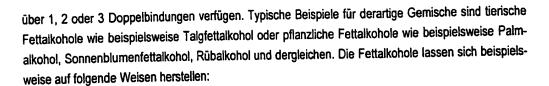
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, bei dem man primäre Alkohole der Formel (I),

in der R¹ für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß auch stearinarme Fettalkohole mit hoher lodzahl und bereits verbessertem Kälteverhalten hinsichtlich des Trübungspunktes weiter optimiert werden können, wenn sie in geeigneter Weise einer fraktionierten Kristallisation unterworfen werden. Damit ist es möglich, Trübungspunkte unterhalb von 0°C und teilweise unter -3°C zu erzielen. Dies ist um so erstaunlicher, als der Festpunkt der Hauptkomponente Oleylalkohol 6 bis 7°C beträgt und in dem Gemisch zumindest vor der fraktionierten Kristallisation nennenswerte Anteile der höherschmelzenden Komponenten Stearylalkohol (Festpunkt 59°C) und Elaidylalkohol (Festpunkt 34 bis 37°C) enthalten sind. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß der niedrige Trübungspunkt des durch fraktionierte Kristallisation hergestellten Alkohols nur aus einem bislang nicht bekannten überproportionalen Einfluß der in Spuren vorhandenen zweifach ungesättigten Alkohole resultiert, wobei nur die cis-cis-Komponenten einen Festpunkt unterhalb von 0°C aufweisen.

Ungesättigte Fettalkohole

Primäre Alkohole, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als Einsatzstoffe dienen können, weisen 6 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Rohstoffe sind ungesättigte Fettalkohole wie etwa Palmoleylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Ricinolalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucylalkohol. In der Praxis wird man jedoch seltener die reinen ungesättigten Fettalkohole, sondem technische Gemische mit gesättigten Homologen einsetzen, die eine lodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 98 aufweisen. Demzufolge ist der Begriff "überwiegend ungesättigt" so zu verstehen, daß mindestens 50 Mol-% des Fettalkoholgemisches ungesättigte Homologe enthält, die



- (a) durch Spaltung von Triglyceriden, vorzugsweise Rindertalg oder Schweineschmalz, Anreicherung der ungesättigten Fettsäuren über den Weg der Umnetztrennung, Veresterung der Fettsäuren mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung, oder
- (b) durch Umesterung von Triglyceriden, vorzugsweise Rüböl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl und dergleichen mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung.

Unter Umnetztrennung ist dabei das bekannte Verfahren zu verstehen, bei dem man Mischungen von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren soweit abkühlt, daß die festen Anteile ausfallen, die resultierende Suspension mit einer wäßrigen Netzmittellösung behandelt und die entstehende Emulsion anschließend durch Zentrifugieren in einen Anteil mit niedriger und einen mit hoher lodzahl auftrennt [vgl. K.Schmid in Fat Sci.Technol. 89, 237 (1987)].

Fraktionierte Kristallisation

Die fraktionierte Kristallisation stellt ein an sich bekanntes technisches Verfahren dar, welches beispielsweise bei der Reinigung von Ölen oder Spaltfettsäuren angewendet wird. Die Fraktionierung kann sowohl lösungsmittelfrei aus der Schmelze oder aber als Lösemittelkristallisation durchgeführt werden. Im letzten Fall wird der Fettalkohol üblicherweise in einer Konzentration von 5 bis 40 und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% in einem geeigneten Solvens wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Methanol oder Ethanol gelöst und anschließend bei im Vergleich zur Schmelzkristallisation niedrigeren Temperaturen fraktioniert. Der Prozeß der fraktionierten Kristallisation kann sowohl batchweise, wie z.B. in einem diskontinuierlichen Rührkessel, einem Fallfilmkristallisator oder anderen, sich belegenden Oberflächenkühlern als auch kontinuierlich, z.B. in Kristallisationskolonnen, mechanisch zwangsfördernden Apparaturen wie Kratzkühlern oder Kristallisierschnecken, oder aber in Sedimentationsapparaten wie Teller- oder Kühlscheibenkristallisatoren durchgeführt werden.

Vor der Abkühlung der ungesättigten Einsatzstoffe im Kristallisator ist es empfehlenswert, wenn auch nicht zwingend, den Fettalkohol mit Kristallen aus einer vorangegangenen Kristallisation zu impfen. Abhängig von der Qualität der eingesetzten Fettalkohole sollte die Fraktionierung bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25°C starten, wobei die niedrigeren Temperaturen in der

Regel nur für pflanzliche Fettalkohole mit hoher lodzahl Bedeutung haben. Die Abkühlung im Kristallisator sollte langsam erfolgen und in Abhängigkeit von Ausgangsgemisch und Lösemittel Haltepunkte aufweisen. Typische Abkühlgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 K/h. Werden Fettalkohole mit niedrigem Erstarrungspunkt eingesetzt, kann bereits durch die Abtrennung einer Kristallfraktion eine Restschmelze mit einem Trübungspunkt unter 0°C erzielt werden. Vorzugsweise sollte die Fraktionierung jedoch mehrstufig, insbesondere in 2 bis 4 Stufen durchgeführt werden. Zur Steigerung der Selektivität ist es femer möglich, eine der ersten Kristallfraktionen aufzuschmelzen, ein zweites Mal durch Kristallisation zu fraktionieren und die dabei erhaltene Restschmelze mit der Restschmelze des ursprünglichen Fraktionierschrittes zu vereinigen. Im Fall der fraktionierten

Schmelzkristallisation empfiehlt es sich, den letzten Fraktionierschritt bei Temperaturen im Bereich von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5°C durchzuführen. Bei Einsatz von Lösemitteln wird die letzte Fraktionierung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -10 bis -20, vorzugsweise -12 bis -18°C durch-

Gewerbliche Anwendbarkeit

geführt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten Fettalkohole weisen einen Trübungspunkt von 0°C und darunter auf. Sie eignen sich beispielsweise als Rohstoffe zur Herstellung von Tensiden und lassen sich durch Sulfatierung in Fettalkoholsulfate überführen. Als Co-Emulgatoren oder Konsistenzgeber können sie auch in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden.



Beispiel 1:

Rindertalg einer technischen Qualität wurde in an sich bekannter Weise einer Druckspaltung, Umnetztrennung und katalytischen Hydrierung unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein ungesättigter Talgfettalkohol mit einer lodzahl von 86 und einem Trübungspunkt von 9,5°C hergestellt. 500 g dieses Fettalkohols wurden in einem batchweise betriebenen 1-l-Rührkesselkristallisator überführt. Die Keimbildung wurde durch eine kurzzeitige Abkühlung des Ausgangsgemisches auf 5°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch auf 25°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von 3 K/h auf 20°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die entstandene Kristallsuspension wurde auf eine mit 20°C temperierte Filtemutsche aufgegeben und damit die Kristallfraktion F1 abgetrennt. Das Filtrat wurde in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 11°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F2 erhalten. Das Filtrat wurde abermals in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 6°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F3 sowie die Restschmelze F4 erhalten. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten und die Kenndaten der Fraktionen zusammengefaßt.

<u>Tabelle 1</u> Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 86)

Fraktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		86	9,5
F1	10,5	2,1	60	30,7
F2	29,0	5,8	69	23,9
F3	148,5	29,7	81,9	14,1
F4	312,5	62,4	92,1	-1,6

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde aus technischem Rindertalg ein ungesättigter Fettalkohol mit einer lodzahl von 91 und einem Trübungspunkt von 4,6°C hergestellt. Die Keimbildung wurde durch eine kurzzeitige Abkühlung des Ausgangsgemisches auf 1°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch auf 11°C erwärmt, mit einer Geschwindigkeit von 3 K/h auf 6°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die entstandene Kristallsuspension wurde auf eine mit 11°C temperierte Filtemutsche aufgegeben und damit die Kristallfraktion F1 abgetrennt. Das Filtrat wurde in den Kristallisator

zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 3°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F2 erhalten. Das Filtrat wurde abermals in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 2°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F3 sowie die Restschmelze F4 erhalten. In Tabelle 2 sind die Ausbeuten und die Kenndaten der Fraktionen zusammengefaßt.

<u>Tabelle 2</u>
Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 91)

Fraktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ .	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		91	4,6
F1	7,2	1,4	78	15,2
F2	63,3	12,6	84	12,8
F3	91,5	10,2	87	9,0
F4	378,0	75,8	92	-2,8

Beispiel 3

Neues LS-Sonnenblumenöl mit einem Ölsäureanteil von mehr als 85 Gew.-% und einem Stearinsäureanteil von weniger als 3 Gew.-% wurde mit Methanol umgeestert und die resultierenden Methylester zu dem entsprechenden Fettalkohol mit einer lodzahl von 93 und einem Trübungspunkt von 1°C hydriert. 500 g dieses Fettalkohols wurden in einem batchweise betriebenen Fallfilmkristallisator, bestehend aus einem gekühlten, senkrecht stehenden Rohr mit einem temperierten Umwälzkreislauf eingefüllt. Die Keimbildung wurde durch kurzzeitige Abkühlung des Kühlmediums auf -5°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 2 K/h auf 0°C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei die Kristallfraktion F1 erhalten wurde. Die Restschmelze F2 wurde abgelassen. Anschließend wurde der Kristallisator auf 20°C aufgeheizt und dadurch die gebildete Fraktion F1 geschmolzen, so daß sie im flüssigen Zustand ablaufen konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

<u>Tabelle 3</u>
Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 93)

Fraktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ .	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		93	1,0
F1	158	31,6	90	7,2
F2	342	68,4	93	-3,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre Alkohole der Formel (I),

R10H (I)

in der R¹ für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man technische Fettalkoholgemische einsetzt, die eine lodzahl im Bereich von 50 bis 150 aufweisen.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole einsetzt, die man
 - (a) durch Spaltung von Triglyceriden, Anreicherung der ungesättigten Fettsäuren über den Weg der Umnetztrennung, Veresterung der Fettsäuren mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung, oder
 - (b) durch Umesterung von Triglyceriden mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung

erhält.

- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze oder in einem Lösungsmittel durchführt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation in Bauteilen durchführt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der diskontinuierlichen Rührkessel, Fallfilmkristallisatoren, Kristallisationskolonnen, Kratzkühler, Kristallisierschnecken, Teller- oder Kühlscheibenkristallisatoren.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fraktionierung in Gegenwart von Impfkristallen aus einer vorangegangenen Kristallisation durchführt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fraktionierung mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 10 K/h durchführt.

- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation in zwei bis vier Stufen durchführt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Kristallfraktionen aufschmilzt, ein zweites Mal durch Kristallisation fraktioniert und die dabei erhaltene Restschmelze mit der Restschmelze des ursprünglichen Fraktionierschrittes vermischt.
- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den letzten Fraktionierschritt bei Temperaturen im Bereich von 1 bis 8°C durchführt.

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C29/78 C07C27/02 C07C67/03 C07C29/149	3 C07C67/02	C07C69/52
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC	
8. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification C 0 7 C	symbols)	
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that suc	th documents are included in th	e fields searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	e and, where practical, search to	arms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev	vant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 113 798 A (HENKEL) 25 July 1 see page 3, line 5 - line 24	984	1
A	DE 44 25 180 A (HENKEL) 18 Januar see the whole document	y 1996	1,3
A	DE 44 22 858 C (HENKEL) 27 July 1 cited in the application see the whole document		1,3
	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members	are listed in annex.
"A" docum "E" eartier filling c "L" docum which citatio "O" docum other "P" docum later t	tate ant which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	or priority date and not in cited to understand the pri invention "X" document of particular relevant of be considered nov involve an inventive step v "Y" document of particular relevant of be considered to document of considered to document is combined with	el or cannot be considered to when the document is taken alone vance; the claimed invention nvolve an inventive step when the h one or more other such docu- being obvious to a person skilled ame patent family
1	8 June 1998	26/06/1998	
Name and	maiing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer English, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

_		
	ional	Application No
101	/EP	98/01512

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family Publication member(s) date		Publication date
EP 0113798	Α	25-07-1984	DE JP	3246611 A 59130231 A	20-06-1984 26-07-1984
DE 4425180	Α	18-01-1996	WO EP JP	9602619 A 0771345 A 10502654 T	01-02-1996 07-05-1997 10-03-1998
DE 4422858	С	27-07-1995	WO EP JP	9600768 A 0769042 A 10502115 T	11-01-1996 23-04-1997 24 - 02-1998





A. KLASSI IPK 6	Fizierung des Anmeldungsgegenstandes CO7C29/78 CO7C27/O2 CO7C67/O CO7C29/149	3 C07C67/02 C07C6	59/52
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE	to 1	
IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C07C		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Ni	ame der Datenbank und evtt. verwendete S	suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 113 798 A (HENKEL) 25.Juli 1 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 24		1
A	DE 44 25 180 A (HENKEL) 18.Januar siehe das ganze Dokument	1996	1,3
Α	DE 44 22 858 C (HENKEL) 27.Juli 1 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 	995 ·	1,3
	ere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
*Besonders "A" Veröffer aber n "E" älteres Anmel "L" Veröffer schein anders soll od ausge "O" Veröffe eine B "P" Veröffer dem b	a Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmekdung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	I worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden tutung; die beanspruchte Erfindung selt berühend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahelliegend ist patentfamilie ist
	8. Juni 1998	26/06/1998	
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (-31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter English, R	

2

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffenkichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

		_
tionale	a Aktonzeichen	
PCT/EP	98/01512	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0113798 /	25-07-1984	DE 3246611 A JP 59130231 A	20-06-1984 26-07-1984
DE 4425180	18-01-1996	WO 9602619 A EP 0771345 A JP 10502654 T	01-02-1996 07-05-1997 10-03-1998
DE 4422858	27-07-1995	WO 9600768 A EP 0769042 A JP 10502115 T	11-01-1996 23-04-1997 24-02-1998